



FOTODEGRADAÇÃO DE CORANTES CATIÔNICOS E ANIÔNICOS FOTOCATALISADA POR COMPÓSITOS CAULINITA-TITÂNIO.

Lorrana V. Barbosa¹; Liziane Marçal¹, Katia J. Ciuffi¹, Emerson H. de Faria¹

1-Grupo Sol-Gel – Universidade Franca. Av. Armando Salles Oliveira, 201 – CEP: 14404-600 – Franca- SP – Brasil. Telefone: (016) 3711.8829 - Fax.: (016) 3711.8966– Email: lorrnavietro@yahoo.com.br e/ou eh.defaria@unifran.br

RESUMO: Atualmente prevenir a contaminação ambiental enquadra-se em uma das maiores preocupações da humanidade; utilizando técnicas avançadas é possível promover a diminuição ou eliminação da poluição, dentre as inúmeras técnicas está inclusa a fotodegradação. Neste estudo, a caulinita purificada foi modificada com isopropóxido de titânio (IV) via método sol-gel, o sólido resultante foi seco e dividido em quatro alíquotas, à temperatura ambiente (TA), e calcinados a 400, 700, 1000°C. Estes foram submetidos a análises estruturais e morfológicas. A difração de raios X revelou uma fase amorfa cristalizada na superfície da caulinita purificada, que apresentou halos alargados na região em $2\theta = 15-30^\circ$, nos materiais tratados termicamente a 400, 700 e 1000°C foi evidente a presença de anatase e de uma fase atribuída ao $Al_4Ti_2SiO_{12}$. Os sólidos foram submetidos a fotodegradação dos corantes azul de metileno e orange II, onde os resultados comprovam a atividade frente a degradação dos corantes.

PALAVRAS-CHAVE: Fotodegradação, corantes e caulinita-titânio compósitos.

ABSTRACT: One of the greatest current concerns of humankind is to control and prevent environmental contamination; advanced techniques that can diminish or eliminate pollution, including photodegradation, are mandatory. In this work, natural purified kaolinite composite was obtained via sol-gel method mixing titanium(IV) isopropoxide with purified kaolinite; the resulting solids were investigated in the photodegradation of dyes Methylene Blue (MB) and Orange II (MOII). The solid was dried at 100 °C for 24 hours and split into four fractions, one was used as dried, and the other three were heated in air at 400, 700, and 1000 °C, respectively, and all submitted to structural and/or morphological characterization. X-ray diffraction revealed that an amorphous phase crystallized on the surface of kaolinite; large *halos* appeared in the 2θ region of 15-30°. The materials were treated at 400, 700, and 1000 °C an this last one showed diffraction maxima which could be tentatively ascribed to formation of a new phase, identified as $Al_4Ti_2SiO_{12}$. Photocatalysts containing the mixed phase on the surface of the lamellar material displayed good activity and can degrade dyes.

KEYWORDS: photodegradation; dyes; kaolinite-titanium composites.

1. INTRODUÇÃO

O controle e prevenção da contaminação ambiental é uma das maiores preocupações do homem moderno, nos últimos anos um número significativo de pesquisas nestas áreas dentre elas, a fotodegradação, são parte do grupo das tecnologias de oxidação avançada, e tem como

principal objetivo a eliminação e/ou redução de poluentes.

1.1. Fotodegradação de compostos orgânicos

A fotodegradação ocorre quando um material é decomposto ou dissociado quando exposto a luz ou



radiação ultravioleta. Este é um processo em que os elétrons são removidos da substância, aumentando a sua oxidação que em contato com radicais livres altamente oxidantes como o hidroxil, $\bullet\text{OH}$. Os processos oxidativos avançados (POA) podem oxidar uma variedade de compostos orgânicos complexos, transformando-os em produtos de mais fácil degradação e ou ainda promovendo a degradação completa (mineralização). A fotocatalise heterogênea com TiO_2 é vista como uma tecnologia de ponta, muito estudada nas últimas décadas para a remediação ambiental. As características desse processo que o torna interessante no tratamento de efluentes são (CIEMAT-PSA,2012):

- Ocorre em temperatura ambiente;
- A oxidação até do CO_2 é completa;
- O oxigênio requerido é retirado da atmosfera;
- Ao mesmo tempo em que acontece a oxidação de contaminantes orgânicos, pode haver a redução dos metais dissolvidos;
- O catalisador é de baixo custo e pode ser reutilizado;
- A baixa ou nenhuma seletividade do processo permite remover ou decompor contaminantes perigosos que podem estar presentes em uma mistura complexa.

2. Materiais e métodos

2.1. Purificação da Caulinita

A argila utilizada foi fornecida pela mineradora Darcy R. O. Silva & Cia, proveniente de jazida situada na cidade de São Simão-SP.

A purificação da argila foi realizada segundo adaptações à metodologia estabelecida pelo Grupo do Prof. Dr. Miguel A. Vicente - Universidade de Salamanca. Esse método consiste na sua dispersão em água seguido de decantação e realizou-se conforme a descrição a seguir. A argila foi triturada, logo adicionou-se em frascos de 500 mL, 25 g de argila e o volume completo pela adição de água destilada, essa mistura foi mantida por agitação até a dispersão das partículas de caulinita ter sido considerada adequada, o que

ocorreu após 8 horas de agitação. Após este período, a suspensão foi deixada em repouso para ocorrer a decantação por 7:45h. Na parte superior da suspensão apenas partículas de caulinita serão encontradas, com partículas de tamanho menor que $2\ \mu\text{m}$ e todas as outras impurezas minerais irão se encontrar na parte inferior do sistema. Este fato é explicado pela lei de Stokes.

2.2. Síntese dos Fotocatalisadores

Adicionou-se em um béquer caulinita, etanol, ácido acético, e isopropóxido de titânio (IV), esta mistura permaneceu sob agitação por 24 horas, sendo esta lavada com água destilada e centrifugada sucessivamente para remoção do alcóxido não funcionalizado a superfície da argila. Em seguida o precipitado foi seco a 100°C por 24 horas, e o sólido resultante foi dividido em 4 frações para posterior tratamento térmico em três temperaturas diferentes 400°C , 700°C , 1000°C . As temperaturas de tratamento térmico foram determinadas a partir da termogravimetria dos materiais. Os materiais obtidos foram denominados: Ka- TiO_2 -400, Ka- TiO_2 -700, Ka- TiO_2 -1000, Ka- TiO_2 e serão assim designados ao longo do trabalho. Estes compostos foram caracterizados do ponto de vista estrutural e/ou morfológico via análises térmicas, análise elementar, análise de área superficial e difração de raios X.

2.3. Preparo das soluções dos corantes

As soluções dos corantes azul de metileno e orange II foram preparadas com concentração inicial de 25 ppm e acondicionadas em frascos adequados para utilização nas reações de fotodegradação. Em todos os testes de fotodegradação abaixo descritos estas soluções de corante foram empregadas.

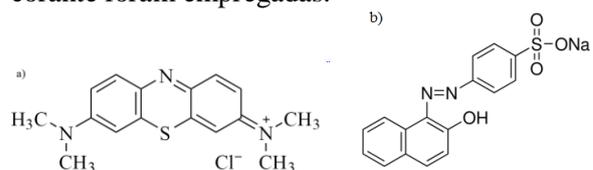


Figura 1 - (a) Estrutura do corante azul de metileno e (b) Estrutura do corante orange II

2.4. Fotodegradação dos corantes



Os 4 fotocatalisadores obtidos em contato com os corantes, foram expostos à radiação ultravioleta ($\lambda = 350 \text{ nm}$) por 24 horas sob constante agitação, sendo a suspensão centrifugada os sobrenadantes recolhidos para análise em espectrofotômetro em software adequado e a cor da argila observada.

2.5. Adsorção dos corantes

Os 4 fotocatalisadores obtidos em contato com os corantes, foram agitados no intervalo de tempo de 5 a 1440 minutos, centrifugados e em seguida o sobrenadante analisados em espectrofotômetro em software adequado e a cor da argila observada.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A argila natural apresentava como impurezas quartzo (Q) e mica (M), conforme os picos indicados na figura 5. Após a purificação da caulinita por sedimentação as intensidades dos picos relativos a estas impurezas se tornaram praticamente desprezíveis, indicando a obtenção de uma caulinita com alto grau de pureza como na figura 5. Utilizando-se a Lei de Bragg ($n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen} \theta$), mediante os dados obtidos no difratograma de raios-X calculou-se o espaço interplanar basal (d_{001}) do argilomineral. O resultado obtido ($7,14 \text{ \AA}$) está coerente com os obtidos em estudos anteriores (WYPYCH, 2005)

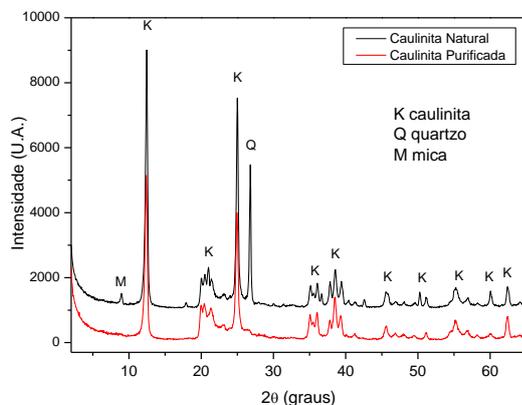


Figura 5 - Difratograma de raios-X da caulinita natural e purificada obtidos pelo método do pó, utilizando $\text{Cu K}\alpha$.

Na figura 6, observamos o difratograma de raios-x da caulinita funcionalizada com IPTi(IV), a caulinita natural conforme observado apresenta espaçamento basal de $7,14 \text{ \AA}$, após a funcionalização com o IPTi(IV) notou-se a presença de um pequeno pico alargado na região em 2θ de 5° , que evidencia a presença do alcóxido de titânio na matriz. Observamos um leve alargamento no pico centrado em 2θ 30° que é típico da fase anatase, o que confirma a sua obtenção a temperatura de $400 \text{ }^\circ\text{C}$, conforme relatado na literatura por outros autores (Sajjad, 2001; Marçal, 2011; Itagari, 2003; Gardolinsk, 2003; Ziulli, 1998). Por outro lado, o material calcinado a 700 e $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ apresentam grande amorfização da estrutura cristalina da caulinita, porém nota-se a presença predominante da fase anatase sobre a superfície da metacaulinita que é uma fase cristalina obtida após calcinação da caulinita a temperaturas superiores a 500°C .

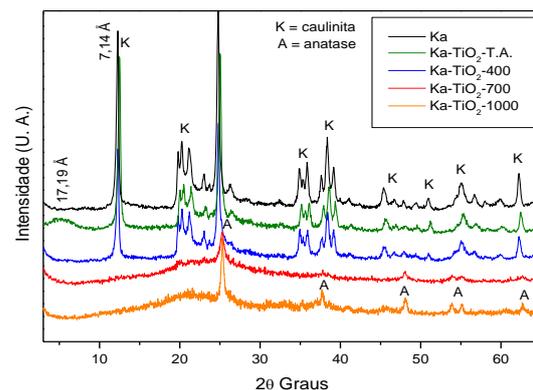


Figura 6 - Difratogramas de raios-X da caulinita purificada e dos fotocatalisadores obtido após calcinação a 400 , 700 e $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, método do pó, utilizando $\text{Cu K}\alpha$.

A análise termogravimétrica da caulinita purificada apresenta um estágio endotérmico de perda significativa de massa ($13,98\%$), com temperatura de perda máxima de massa em $520 \text{ }^\circ\text{C}$, correspondente a desidroxilação da caulinita e formação da metacaulinita. O pico exotérmico em 1005°C é devido ao processo de nucleação da mulita. A perda referente a desidroxilação obtida na curva TG ($13,98\%$) está em concordância com o proposto teoricamente ($13,96\%$) constatando-se que a caulinita foi purificada com sucesso.

As análises térmicas (TG/DTG e DSC) da caulinita purificada são apresentados na figura 7.

A análise termogravimétrica figura 8 da amostra $Ka-TiO_2-TA$ apresenta um estágio endotérmico de perda significativa de massa (3,9%), com temperatura de perda máxima de massa em 66 °C, correspondente a eliminação de solvente utilizado na lavagem da amostra, o processo de perda de massa com início em 150 °C até 400 °C foi atribuído a eliminação de radicais propil do alcóxido de titânio e também devido a condensação de grupos titanóis ($Ti-OH$) não condensados, observa-se ainda que a perda de massa com início em 400 °C e término em 900 °C característico da desidroxilação da caulinita é reduzida para 10,4% o que evidencia a funcionalização da caulinita junto as hidroxilas interlamelares da superfície.

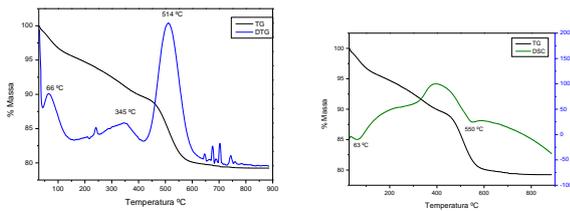


Figura 8 - Análises térmicas do material $Ka-TiO_2-TA$. (TG, DTG e DSC) da caulinita obtido em atmosfera de ar sintético com razão de aquecimento de 20 °C/min.

4.3. Fotodegradação dos corantes

A figura 9 a seguir apresenta os resultados de fotodegradação do corante azul de metileno com os diferentes fotocatalisadores baseados em caulinita- TiO_2 .

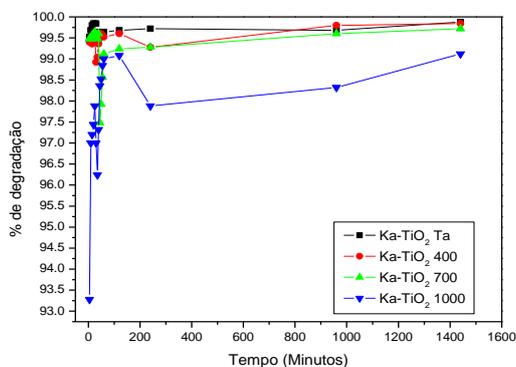


Figura 9 - Gráfico referente a porcentagem de degradação do corante catiônico azul de metileno

A figura 10 a seguir apresenta os resultados de fotodegradação do orange II com os diferentes fotocatalisadores baseados em caulinita- TiO_2 .

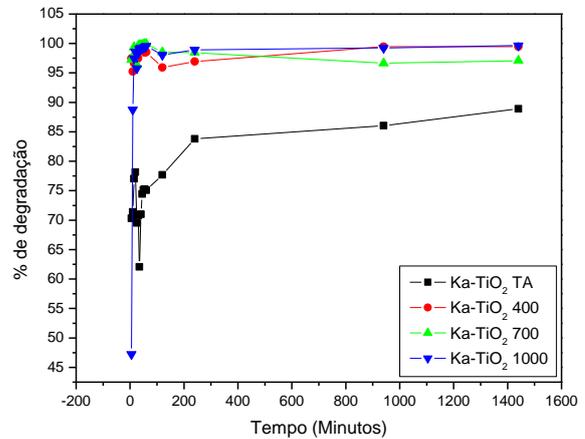


Figura 10 - Gráfico referente a porcentagem de degradação do azocorante orange II

Uma vez que inicialmente no processo de fotodegradação foi perceptível a rápida coloração de todos os fotocatalisadores quando em contato com o corante azul de metileno, e do fotocatalizador $Ka-TiO_2-TA$ quando em contato com o Orange II, estudamos então a influência da adsorção no processo fotodegradativo, a figura 11 e 12 a seguir apresentam a cinética e o equilíbrio da adsorção do corante azul de metileno e a figura 13 e 14 a cinética e o equilíbrio da adsorção do corante orange II

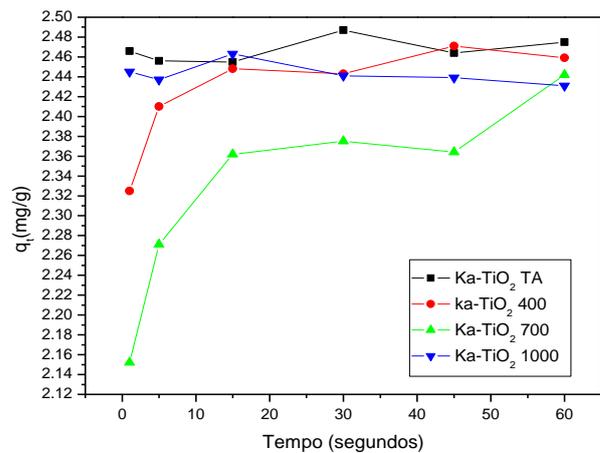


Figura 11 - Gráfico referente a cinética de adsorção do azul de metileno

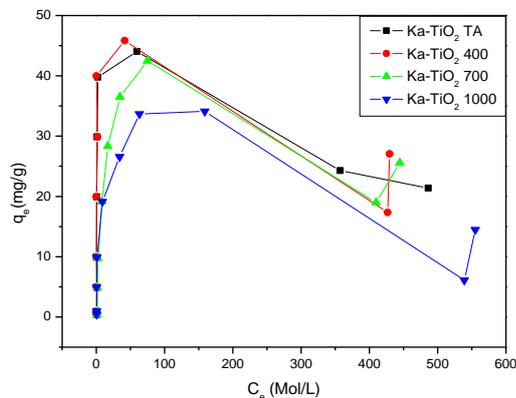


Figura 12 - Gráfico referente ao equilíbrio de adsorção do azul de metileno

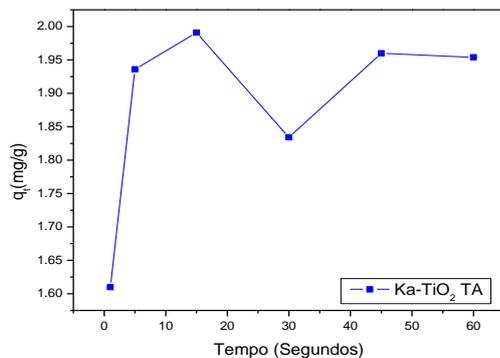


Figura 13 - Gráfico referente a cinética de adsorção do orange II

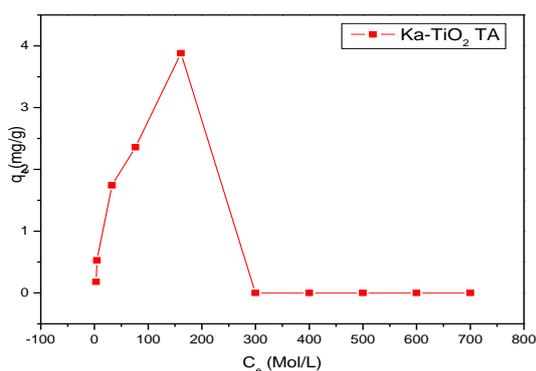


Figura 14 - Gráfico referente ao equilíbrio de adsorção do orange II

Sabendo que os compostos que possuem a fase anatase bem definida possuem maior facilidade para fotocatalise quando comparada as demais fases cristalográficas do TiO_2 . Nota-se que o corante azul de metileno para todos os sistemas

testados ocorre simultaneamente a degradação e adsorção o que também ocorre para o corante orange II, o estudo cinético revelou que o tempo ótimo é 60 min. Por outro lado, o material $Ka-TiO_2-400$, apresenta sua eficiência máxima em 120 minutos e o sobrenadante possui quase total degradação do corante e o material apresenta a coloração branca. Nota-se que o material $Ka-TiO_2-TA$ e $Ka-TiO_2-700$ também possuem uma grande remoção do corante, porém as argilas possuem coloração característica de adsorção. Por outro lado, após 960 minutos todos os sobrenadantes são incolores e os materiais apresentam coloração branca.

O material $Ka-TiO_2-400$ se mostrou mais eficiente, uma vez que a fase anatase se encontra sob a superfície da caulinita, e o suporte, caulinita ainda apresenta estrutura lamelar bem definida. Este fato é justificado pela dispersão dos sítios fotocatalíticos ao longo da superfície da argila. Nota-se ainda que para os materiais tratados a temperaturas superiores a $700^\circ C$, principalmente para o teste utilizando o corante orange II, apresentaram pequena porcentagem de remoção e/ou degradação. Este fato é justificado pela sinterização das partículas de anatase sob a superfície e ainda pela desestruturação do material lamelar.

4. CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos, concluímos que após a calcinação em temperatura superior a $400^\circ C$ foi evidenciado a presença de anatase na superfície da caulinita, o que propicia a fotocatalise com maior eficiência. Analisando os resultados dos testes realizados com os corantes azul de metileno e orange II, os resultados apontam que todos os fotocatalisadores são ativos frente à degradação dos corantes.

O fotocatalisador $Ka-TiO_2-400$ frente ao corantes aniônicos e/ou catiônicos, apresentou fotodegradação de quase 99% em ambos os casos. Desta forma, conclui-se que os fotocatalisadores apresentaram grande atividade e boa aplicabilidade a corantes de diferentes características tais como os corantes catiônicos e/ou azocorantes.

5. REFERÊNCIAS

BRASIL, Ministério da Saúde, Resolução - CNNPA nº 44, de 1977. Disponível em:



<http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/44_77.htm>.
Acesso em: 30 jan. 2014.

CENTRO DE INVESTIGACIONES ENERGÉTICAS, MEDIO AMBIENTALES Y TECNOLÓGICAS (CIEMAT). Plataforma solar de Almeria (PSA). Disponível em: <<http://www.psa.es/webeng/index.php>>. Acesso em 20 fev. 2014.

de Faria, E. Estudo das propriedades luminescentes e catalíticas de materiais híbridos obtidos pela funcionalização de uma caulinita natural com complexos de uma caulinita natural com complexos de ácidos carboxílicos. 2011, 212 f. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) – Universidade de Franca, Franca.

Marçal, L.; de Faria, E. H.; Saltarelli, M.; P. S. Calefi, P. S.; Nassar E. J.; K. J. Ciuffi, K. J. Amine-Functionalized Titanosilicates Prepared by the Sol-Gel Processes as Adsorbents of the Azo-Dye Orange II. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.50, p.239-246, 2010.

Ohlweiler, O. A. Fundamentos de Análise Instrumental, LTC, 1981.

Wikipédia, Orange II, disponível em <http://pt.wikipedia.org/wiki/Orange_II>., último acesso em 01 fev 2014.

Wikipédia, Azul de Metileno ,disponível em <<http://pt.wikipedia.org/wiki/AzuldeMetileno>>., último acesso em 01 fev 2014.

Wypych, F., Satyanarayana., K. G. Chemistry of Intercalation and Modification of Surfaces of Layered Compounds. *Metals Materials And Processes*, v.17,p. 261, 2005.